

Rec'd PCT/PTO 25 FEB 2005

PCT/EP03/09325 #2

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/525794

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 24 OCT 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 40 028.8

Anmeldetag:

27. August 2002

Anmelder/Inhaber:

Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden/DE

Bezeichnung:

Schwefelarme Odoriermittel für Flüssiggas

IPC:

C 10 L 1/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stanekhus

Schwefelarme Odoriermittel für Flüssiggas.

Die vorliegende Erfindung betrifft Acrylsäurealkylester-Mischungen enthaltend
5 einen geringen Anteil an schwefelhaltigen Verbindungen, deren Verwendung zur
Odorierung von Flüssiggas, ein Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas und
Flüssiggas enthaltend diese Mischungen.

Die Einsatzbereiche von Flüssiggas sind vielfältig. Beispielhaft seien die Ver-
10 wendung als Brenngas (beispielsweise als Campinggas, als Motorkraftstoff und
Autogas, in Gasfeuerzeugen, in Haushalt und Industrie), als Treibgas (z.B. für
Sprays) und als chemischer Rohstoff genannt.

Unter Gasodorierung versteht man den Zusatz geruchsintensiver, als Warn- oder
15 Alarmstoffe wirkender Substanzen (Odoriermittel) zu Gasen, die keinen Eigengeruch
aufweisen, d.h. zu ansonsten im Wesentlichen oder gänzlich geruchlosen Gasen.

Unter Flüssiggas werden allgemein Gase verstanden, die bei geringen Drücken und
bei 20°C in den flüssigen Zustand überführt werden können. Im engeren Sinne
20 besteht Flüssiggas (LPG, liquefied petroleum gas) im Wesentlichen aus Propan,
Propen, Butan und Buten. Im engeren Sinne werden unter Flüssiggas Propan und
n-Butan bzw. deren Mischungen verstanden, die daneben auch Anteile an
ungesättigten und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffen wie Propen, Isobutan,
1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, oder Isobuten enthalten können. Die Anfor-
25 derungen an die Zusammensetzung von Flüssiggas sind in der DIN 51622 und dem
DVGW-Arbeitsblatt G 280 beschrieben (DVGW = Deutscher Verein des Gas- und
Wasserfaches e.V.).

Auf Grund seines hohen Reinheitsgrades ist das heute verwendete Flüssiggas an sich
30 nahezu geruchlos.

Wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosionsfähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotenzial auf.

5 Aus Sicherheitsgründen wird Flüssiggas deswegen durch Zusatz von geruchsintensiven Stoffen odoriert. Die Odoriermittel sind auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbar und rufen auf Grund ihres aussergewöhnlich unangenehmen Geruchswunschgemäß eine Alarmassoziation beim Menschen hervor. Das Odoriermittel muss nicht nur unangenehm und unverwechselbar riechen, sondern vor allem eindeutig einen Warngeruch darstellen. Daher darf der Geruch des odorierten Gases dem Menschen nicht aus dem Alltag, z.B. aus Küche und Haushalt, geläufig sein.

10 Für Flüssiggas übliche Odoriermittel bestehen meist aus Einzelstoffen oder Mischungen von Einzelstoffen aus der Gruppe der Mercaptane oder Sulfide wie beispielsweise Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan, tert.-Butylmercaptan (TBM), Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid. Ethylmercaptan ist dabei das am meisten verwendete Odoriermittel für Flüssiggas.

20 Mercaptane sind für eine zuverlässige Odorierung von Flüssiggas hervorragend geeignet. Im Zuge eines sensibleren Umgangs mit der Umwelt ist jedoch zu beachten, dass bei der Verbrennung derart odorierter Gase Schwefeloxide als Verbrennungsprodukte anfallen - landesweit einige hundert Tonnen pro Jahr. Andere bekannte Probleme der Mercaptane oder Sulfide sind Korrosion, Wechselwirkung mit Metalloberflächen (z.B. Adsorption an Gebindewandungen) oder die Unverträglichkeit von Metallkatalysatoren gegenüber diesen Verbindungen.

25 Da eine Reduzierung von Schwefelverbindungen angestrebt wird, wurden bereits Versuche unternommen, schwefelarme Odoriermittel zu entwickeln.

30 In JP-A 55-104393 ist beschrieben, dass Odoriermittel enthaltend ein Alkin und mindestens 2 Verbindungen gewählt aus einer Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylpropionat, Methyl-n-

butyrat, Methyl-iso-butytrat und Prenylacrylat, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind. Die Menge an Odoriermittel liegt gewichtsbezogen bei 50 ppm (mg / kg Gas), bevorzugt bei größer oder gleich 100 ppm. Die besten Ergebnisse bei LPG wurden mit Mischungen umfassend TBM erhalten. Durch Zugabe von 2-Butin (50 ppm) zu einer Mischung aus Methylacrylat (50 ppm), Allylacrylat (100 ppm) und TBM (5 ppm) wurde eine bessere Odorierwirkung erzielt. Das beste Resultat zeigte eine Mischung aus 2-Butin (50 ppm), Allylmethacrylat (20 ppm), Methylacrylat (20 ppm), Methyl-n-butytrat (20 ppm), Methyl-iso-butytrat (20 ppm), Ethylpropionat (20 ppm) und TBM (5 ppm).

JP-B 51-034841 beschreibt, dass Ethylacrylat oder n-Valeriansäure alleine eingesetzt, auf Grund ihrer geruchlichen Eigenschaften, nicht ausreichend odorierend wirken. Die optimierte Mischung umfasste 50-90 Gew.-% Ethylacrylat, 10-50 Gew.-% n-Valeriansäure und optional Triethylamin. Eine Mischung bestehend aus 60 Gew.-% Ethylacrylat und je 20 Gew.-% n-Valeriansäure und Triethylamin wurde einem gasförmigen Brenngas mit 10 mg/m³ zugesetzt.

Odoriermittel für Brenngase bestehend aus Ethylacrylat (70 Gew.-%) und tert.-Butylmercaptan (30 Gew.-%) sind aus JP-B 51-021402 bekannt. Diese Mischung wurde einem gasförmigen Brenngas in einer Menge von 5 mg/m³ zugesetzt.

Geruchsstoffe zur Odorierung von Heizgasen bestehend aus a) 30-70 Gew.-% C₁-C₄-Alkylmercaptanen, b) 10-30 Gew.-% n-Valeraldehyd und/oder Isovaleraldehyd, n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure sowie gegebenenfalls c) bis zu 60 Gew.-% Tetrahydrothiophen sind in DE-A 31 51 215 beschrieben. Diese Odoriermittel wurden Heizgas in Mengen von 5-40 mg/m³ zugesetzt.

Mischungen enthaltend a) 1 Gewichtsanteil Dimethylsulfid, b) 0,8-3 Gewichtsanteile tert.-Butylmercaptan und c) 0,1-0,2 Gewichtsanteile tert.-Heptylmercaptan oder 0,05-0,3 Gewichtsanteile tert.-Hexylmercaptan zur Odorierung von Brenngasen sind aus

JP-A 61-223094 bekannt. Diese Mischungen wiesen einen Geruch von tert.-Butylmercaptan auf, der mit dem Geruch von Stadtgas assoziiert wird.

5 Die Verwendung von Norbornen-Derivaten zur Breingas-Odorierung ist aus JP-A 55056190 bekannt. LPG wurde mit 40 mg/kg mit einer Mischung aus gleichen Teilen 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen bzw. mit 50 mg/kg mit einer Mischung aus 80 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbornen und 20 Gew.-% Ethylacrylat versetzt.

10 Gemische zur Odorierung von Stadtgas enthaltend Norbornen oder ein Norbornen-Derivat und ein Verdünnungsmittel sind in DE-A 100 58 805 beschrieben.

15 Mischungen von C₄-C₇-Aldehyden und Schwefelverbindungen sind als Odoriermittel in JP-A 50-126004 beschrieben. Die Odorierung von 1 kg Propan wurde mit 50 mg einer Mischung aus 60 Gew.-% Valeraldehyd und 40 Gew.-% n-Butylmercaptan durchgeführt. Valeraldehyd verstärkt dabei den Geruch des n-Butylmercaptans. In ähnlicher Weise wurde 2-Methylvaleraldehyd eingesetzt.

20 Dass Antioxidantien, insbesondere Phenol-Derivate, zur Stabilisierung von Mercaptan-haltigen bzw. von Alkylacrylat-haltigen Gasodoriermitteln geeignet sind, ist aus US-A 2,430,050 bzw. DE-A 198 37 066 bekannt.

Es wurden alternative schwefelarme Odoriermittel zur Odorierung von Flüssiggas gesucht.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend

- 30 A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;
B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;

- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₅-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₆-C₁₄ Phenole, der C₇-C₁₄ Anisole oder der C₄-C₁₄ Pyrazine;
- D) gegebenenfalls ein Antioxidans

5

zur Odorierung von Flüssiggas.

10

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen zur Odorierung von Flüssiggas, ein Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas und Flüssiggase enthaltend die erfindungsgemäßen Mischungen.

15

Die Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acrylsäure-iso-pentylester und Acrylsäure-n-hexylester.

20

Bevorzugt sind Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-iso-butylester. Ganz besonders bevorzugte Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäure-n-butylester.

25

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten den niedermolekularen Acrylsäurealkylester und den höhermolekularen Acrylsäurealkylester bevorzugt im Gewichtsverhältnis von 9:1 - 1:9, vorzugsweise von 7:3 - 3:7, insbesondere 3:1 - 1:3.

30

Die Verbindungen aus der Gruppe A) sind in den erfindungsgemäßen Mischungen vorteilhafterweise zu 60-97 Gew.-%, bevorzugt zu 70-95 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 80-95 Gew.-% enthalten.

Bei den Mercaptanen kann es sich beispielsweise um Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan, n-Butylmercaptan, sek.-Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, n-Pentylmercaptan, Isopentylmercaptan, Neopentylmercaptan, n-Hexylmercaptan, Isohexylmercaptan, sek.-Hexylmercaptan, Neohexylmercaptan, tert.-Hexylmercaptan, n-Heptylmercaptan, Isoheptylmercaptan, sek.-Heptylmercaptan, tert.-Heptylmercaptan, n-Octylmercaptan, Isooctylmercaptan, sek.-Octylmercaptan oder tert.-Octylmercaptan handeln.

Bei den Thiophenen handelt es sich vorteilhafter Weise um Thiophene die mit 1 bis 4, bevorzugt mit ein oder zwei, C₁-C₄ Alkyl- und/oder Alkoxygruppen substituiert sind. Bei den Thiophenen kann es sich auch um hydrierte Thiophene handeln, wobei Tetrahydrothiophen bevorzugt ist.

Bei den Sulfiden kann es sich beispielsweise um Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Di-n-butylsulfid, Diisobutylsulfid, Ethylmethylsulfid, Methyl-n-propylsulfid, Methylisopropylsulfid, Methylisobutylsulfid, Ethylisopropylsulfid oder Isobutylisopropylsulfid handeln. Bevorzugt sind Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Di-n-butylsulfid und Diisobutylsulfid.

Bei den Disulfiden kann es sich beispielsweise um Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid, Diisobutyldisulfid, Ethylmethyldisulfid, Methyl-n-propyldisulfid, Methylisopropyldisulfid, Methylisobutyldisulfid, Ethylisopropyldisulfid oder Isobutylisopropyldisulfid handeln. Bevorzugt sind Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid und Diisobutyldisulfid.

Die Verbindungen aus der Gruppe B) sind in den erfindungsgemäßen Mischungen typischerweise zu 1-40 Gew.-%, vorteilhafterweise zu 2-30 Gew.-%, bevorzugt zu 3-15 Gew.-%, enthalten.

Bei den Norbornenen handelt es sich vorteilhafterweise um solche mit einem Molekulargewicht von kleiner oder gleich 130, bevorzugt sind Norbornen, 2,5-Norbornadien, 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen.

- 5 Bei den Carbonsäuren handelt es sich vorteilhafterweise um Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Isovaleriansäure, n-Caprinsäure, Isocaprinsäure oder 2-Methylvaleriansäure.

- 10 Bei den Aldehyden handelt es sich vorteilhafterweise um Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, n-Valeraldehyd, Isovaleraldehyd, n-Capronaldehyd, Isocapronaldehyd oder 2-Methylvaleraldehyd.

- 15 Bei den Phenolen handelt es sich vorteilhafterweise um substituierte Phenole mit insgesamt ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl- und/oder C₁-C₄-Alkoxygruppen. Bevorzugte Phenole sind 3-Methylphenol, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 2-Isopropylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-Methoxyphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol und 2-Methyl-5-isopropylphenol. Besonders bevorzugt sind C₁-C₄-monoalkylierte Phenole.

- 20 Vorteilhafte Anisole sind Anisol, 2-Methylanisol, 4-Allylanisol oder 4-Methylanisol.

- 25 Bei den Pyrazinen handelt es sich vorteilhafterweise um alkylierte und/oder acylierte Pyrazine. Vorteilhafte Pyrazine sind beispielsweise 2-Methylpyrazin, 2-Ethylpyrazin, 2,3-Dimethylpyrazin, 2,3-Diethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2,3-Methylethylpyrazin, 5,2-Methylethylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin, 3,5,2-Dimethylethylpyrazin, 3,6,2-Dimethylethylpyrazin, 5,2,3-Methyldiethylpyrazin, Tetramethylpyrazin, 2,3-Methylacetylpyrazin oder 2-Acetylpyrazin. Bevorzugt sind Pyrazine mit insgesamt ein bis drei, besonders bevorzugt mit insgesamt ein oder zwei, C₁-C₄-Alkyl- und/oder C₁-C₄-Acylgruppen.

Die acylierten Pyrazine sind bevorzugt monoacyliert und weisen besonders bevorzugt eine Acetyl- oder Propionylgruppe auf, dabei bevorzugt sind monoacetylierte Pyrazine, insbesondere 2-Acetylpyrazin.

- 5 Die Verbindungen aus der Gruppe C) sind in den erfindungsgemäßen Mischungen typischerweise zu 1-40 Gew.-%, vorteilhafterweise zu 2-30 Gew.-%, bevorzugt zu 3-15 Gew.-%, enthalten.

- 10 Vorteilhaft ist ein Gewichtsverhältnis der Komponenten B) zu den Komponenten C) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt im Bereich 2 : 1 bis 1 : 2 und besonders bevorzugt 1,2 : 1 - 1 : 1,2.

- 15 Dem erfindungsgemäßen Odoriermittel können beispielsweise zur Stabilitätserhöhung gängige Antioxidantien zugesetzt werden. Beispielfhaft sollen genannt werden Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E, Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) phenolische Benzylamine, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure, Hexamethylentetramin, tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol, α -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Hydrochinonmonomethylether. Bevorzugte Antioxidantien sind tert.-Butylhydroxytoluol (BHT, Jonol),
20 tert.-Butylhydroxyanisol und Hydrochinonmonomethylether.

- 25 Durch Zugabe von Antioxidantien wird insbesondere eine hohe Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Mischungen wie auch des odorierten Flüssiggases erreicht. Lagerstabilitätstest haben gezeigt, dass der warnende Geruch der erfindungsgemäßen Mischungen über einen Zeitraum von 3 Monaten bei 20°C bzw. 14 Tagen bei 40°C (Brutschrank) weitgehend gleich bleibt.

- 30 Es können einem Odoriermittel auch mehrere Antioxidantien zugesetzt werden. Vorteilhafterweise enthalten die Odoriermittel ein, zwei oder drei Antioxidantien, bevorzugt sind ein oder zwei Antioxidantien.

Die Gesamtmenge an Antioxidantien im Odoriermittel liegt üblicherweise im Bereich 0,05 - 2 Gew.-%, bevorzugt im Bereich 0,1 - 1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich 0,3 - 0,8 Gew.-%.

5

Die Menge an erfindungsgemäßen Odoriermittel bezogen auf das zu odorierende Flüssiggas liegt typischerweise im Bereich 5 - 100 mg/kg, bevorzugt 5 - 50 mg/kg, besonders bevorzugt 10 - 40 mg/kg und ganz besonders bevorzugt 12 - 30 mg/kg.

10

Der Warngeruch des erfindungsgemäß odorierten Flüssiggases wurde von einer Prüfergruppe auch bei einer Verdünnung von Flüssiggas in Luft im Bereich 1 : 200 - 1 : 2000 eindeutig wahrgenommen.

15

Durch die Anwesenheit der Komponenten C) in den erfindungsgemäßen Mischungen wurde ein besserer Warngeruch erreicht im Vergleich zu Mischungen, die lediglich die Komponenten A) und B) enthielten.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Mischungen enthaltend

20

A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester;

B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₈-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;

25

C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₆-C₁₀ Phenole, der C₇-C₁₀ Anisole oder der C₄-C₁₀ Pyrazine;

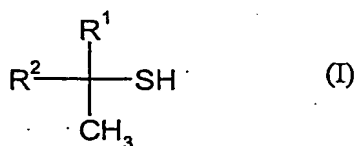
D) mindestens ein Antioxidans.

30

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend

A) Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester sowie gegebenenfalls einen weiteren Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;

5 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid oder der Mercaptane der Formel (I)



10

wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl, und

15

R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet;

20 C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Norbornen, 2,5-Norbornadien, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₁-C₄-monoacylierten Pyrazine, der C₁-C₄-monoalkylierten Phenole;

D) mindestens ein Antioxidans.

Ganz besonders bevorzugte Mischungen bestehen im Wesentlichen aus

25

A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;

B) tert.-Butylmercaptan;

- C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Norbornen, Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 2-Acetylpyrazin;
- 5 D) mindestens einem Antioxidans.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

10 Sofern nicht anders angegeben beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht.

15 Me-Ac: Methylacrylat; Et-Ac: Ethylacrylat; Bu-Ac: n-Butylacrylat; DEP: Diethylphthalat; EtSH: Ethylmercaptan; iPrSH: Isopropylmercaptan, TBM: tert.-Butylmercaptan, THM: tert.-Hexylmercaptan; THT: Tetrahydrothiophen, DES: Diethylsulfid, Norb: Norbornen, Prop: Propionaldehyd, IsoVS: Isovaleriansäure, IsoVA: Isovalerianaldehyd, 2-EtPh: 2-Ethylphenol; 4-EtPh: 4-Ethylphenol, AcPyr: 2-Acetylpyrazin, BHT: tert.-Butylhydroxytoluol; BHA: tert.-Butylhydroxyanisol.

Beispiel 1

Die Odoriermittel wurden in Konzentrationen von 10, 15 und 25 mg/kg Flüssiggas (20,3 % Propan, 78,6 % Butan, 1,1 % andere Kohlenwasserstoffe) geruchlich bezüglich ihres Warngeruchs und ihrer Warnintensität gegen Flüssiggas bewertet, das die gleichen Konzentrationen an Ethylmercaptan bzw. des geruchlosen Diethylphthalats enthielt (Blindwert). Diese Konzentrationen entsprechen den typischen Konzentrationen an Odoriermittel im Flüssiggas.

10 Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von 0 - 10, wobei 0 (geruchlos), 1 (sehr schwach / sehr wenig warnend) und 10 (sehr stark warnend) bedeutet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte. Dem Industriestandard Ethylmercaptan wurde der Wert 10 gegeben, Diethylphthalat der Wert 0.

15 Eine Aerosoldose wurde mit Flüssiggas der oben genannten Zusammensetzung und einer entsprechenden Menge an Odoriermittel befüllt. Nach einer Ruhephase von etwa 24 Stunden wurden die odorierten Flüssiggase geruchlich bewertet. Die Versuchsdurchführung erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 20°C) derart, dass aus der Aerosoldose die Gasphase des odorierten Flüssiggases in einen Riechbecher gesprüht wurde und der Gasraum in diesem Riechbecher von einer Gruppe geschulter Prüfer (8 bis 12 Personen) geruchlich bewertet wurde.

20 Die Ergebnisse für die 3 untersuchten Konzentrationen (10, 15 und 25 mg/kg Flüssiggas) waren weitgehend gleich. Die im Folgenden angegebenen Bewertungen wurden für eine Konzentration von 25 mg/kg Flüssiggas ermittelt.

25 Tabelle 1 zeigt Referenzen und Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen im Vergleich.

Tabelle 1:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	DEP	Bewertung
Ethylmercaptan	100	-	-	-	10
Diethylphthalat		-	-	100	0
Acrylsäureethylester		-	100	-	5
Acrylsäuremethylester		100	-	-	4,5
Acrylsäure-n-butylester	100	-	-	-	3,5
tert.-Butylmercaptan	25	-	-	75	7
Propionaldehyd	100	-	-	-	3
Norbornen	100	-	-	-	3
Isovaleriansäure	100	-	-	-	3,5
Isovaleraldehyd	100	-	-	-	3,5
2-Ethylphenol	100	-	-	-	3
4-Ethylphenol	100	-	-	-	3
2-Acetylpyrazin	100	-	-	-	3,5

Beispiel 2

5

Tabelle 2 zeigt die Bewertungen für Propionaldehyd (Prop) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 2:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	Prop	DEP	Bewertung
-	-	5	-	95	6,5
58	36	5	-	1	7
58	36	5	1	-	8
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	9,5
53	32	5	-	10	8
53	32	5	10	-	9
-	-	10	-	90	6,5
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	8,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,5
-	-	20	-	80	7
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
43	27	20	-	10	9
43	27	20	10	-	9,5
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	10

Beispiel 3

Tabelle 3 zeigt die Bewertungen für Norbornen (Norb) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 3:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	Norb	DEP	Bewertung
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	9
53	32	5	-	10	7,5
53	32	5	10	-	8,5
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	9
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,5
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
37	23	20	-	20	9,5
37	23	20	20	-	10

Beispiel 4

Tabelle 4 zeigt die Bewertungen für Isovaleriansäure (IsoVS) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 4:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	IsoVS	DEP	Bewertung
57	35	5	-	3	7,5
57	35	5	3	-	8,5
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	9,5
50	30	5	-	15	8
50	30	5	15	-	9
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	9,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	10
46	29	10	-	15	8
46	29	10	15	-	9,5
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
46	29	20	-	7,5	9
46	29	20	7,5	-	9,5
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	10

Beispiel 5

Tabelle 5 zeigt die Bewertungen für 2-Ethylphenol (2-EtPh) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 5:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	2-EtPh	DEP	Bewertung
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	8,5
53	32	5	-	10	7,5
53	32	5	10	-	8,0
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	8,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,0
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	9,5

Beispiel 6

Tabelle 6 zeigt die Bewertungen für 4-Ethylphenol (4-EtPh) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 6:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	4-EtPh	DEP	Bewertung
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	8,5
53	32	5	-	10	7,5
53	32	5	10	-	8,0
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	8,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,0
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	9,5

Beispiel 7

Tabelle 7 zeigt die Bewertungen für 2-Acetylpyrazin (AcPyr) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 7:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	AcPyr	DEP	Bewertung
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	8,
53	32	5	-	10	7,5
53	32	5	10	-	8,5
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	8,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	8
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	8,5

Beispiel 8

Tabelle 8 zeigt die Bewertungen für Isovaleraldehyd (IsoVA) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 8:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	IsoVA	DEP	Bewertung
57	35	5	-	3	7,5
57	35	5	3	-	8,5
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	9,5
50	30	5	-	15	8
50	30	5	15	-	8,5
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	9,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,5
46	29	10	-	15	8
46	29	10	15	-	9,5
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
46	29	20	-	7,5	9
46	29	20	7,5	-	9,5
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	10

Beispiel 9

Tabelle 9 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit jeweils einer Komponente C). Der Anteil der Komponente C) an dem Odoriermittel betrug 5 %, als Antioxidans enthielten die Mischungen 0,5 % BHT.

Tabelle 9:

C) - 5%	Et-Ac	Me-Ac	Bu-Ac	TBM	THM	iPrSH	EtSH
Norbornen	49,5	30	10	5	-	-	-
Norbornen	50,5	34	-	5	2	3	-
2,5-Norbornadien	49,5	36	5	3	-	-	1
2,5-Norbornadien	38	35	15	4,5	-	2	-
Propionaldehyd	35	29,5	23	5	2	-	-
Propionaldehyd	28	50,5	9	3	1	2	1
Isobutyraldehyd	35	35	20	2,5	-	-	2
n-Valeraldehyd	55	36,5	-	-	-	-	3
n-Buttersäure	48,5	34	8	2	2	-	-
Isovaleriansäure	44,5	36	10	4	-	-	-
Isovaleriansäure	59,5	29	-	2	1	2	1
2-Ethylphenol	47,5	34	8	5	-	-	-
2-tert.-Butylphenol	50	41,5	-	-	-	3	-
2-Methoxyphenol	49,5	40	-	3	2	-	-
4-Allylanisol	40	40	9,5	5	-	-	-
2-Methylanisol	50	30	10	2,5	2	-	-
Isovaleraldehyd	55	36,5	-	3	-	-	-
Isovaleraldehyd	55	36,5	-	-	-	-	3
4-Ethylphenol	47,5	34	8	5	-	-	-
4-Ethylphenol	55	36,5	-	3	-	-	-
2,3-Methylethylpyrazin	55	36,5	-	3	-	-	-
2-Acetylpyrazin	50	30	10	2,5	2	-	-
2-Acetylpyrazin	59,5	30	-	2	1	1	1

Beispiel 10

Tabelle 10 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel enthaltend Ethylacrylat, Methylacrylat, mindestens eine Komponente C) aus der Gruppe Prop, Norb, IsoVS, 2-EtPh und mindestens eine weitere Komponente C), sowie ein Antioxidans. Die Odoriermittel enthielten von den Komponenten A) 50 % Ethylacrylat und 36 % Methylacrylat, von den Komponenten C) der ersten Spalte 3,3 %. Als Antioxidans enthielten die Mischungen 0,7 % Hydrochinonmonomethylether.

Tabelle 10:

C) - 3,3%	Prop	Norb	IsoVS	2-EtPh	TBM	THM	iPrSH
Norbornen	5	-	-	-	5	-	-
Norbornen	-	-	-	4	3	-	3
Norbornen	-	-	3	1	4	2	-
2,5-Norbornadien	-	4,5	-	-	4,5	1	-
2,5-Norbornadien	3	2	-	-	5	-	-
Propionaldehyd	-	-	-	4	3	-	2
n-Valeraldehyd	3	1	-	-	4	2	-
n-Buttersäure	-	2	2	1	5	-	-
Isovaleriansäure	-	3	-	2	5	-	-
2-Ethylphenol	2	3	-	-	2	3	-
2-tert.-Butylphenol	-	2	-	2,5	5,5	-	-
2-Methoxyphenol	5	1	-	-	-	-	4
4-Allylanisol	-	2	-	2	4	2	-
2-Methylanisol	-	-	4	1	5	-	-
Isovaleraldehyd	5	-	-	-	-	5	-
Isovaleraldehyd	3	2	-	-	2	-	3
4-Ethylphenol	-	-	3	1	1	5	-
4-Ethylphenol	2	-	-	4	4	-	-
2,3-Methylethylpyrazin	3	2	-	-	2	-	3
2,6-Dimethylpyrazin	-	5	-	-	5	-	-
2-Acetylpyrazin	3	-	-	2	3	1	1
2-Acetylpyrazin	-	5	-	-	5	-	-

Beispiel 11

Tabelle 11 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel enthaltend Ethylacrylat, Methylacrylat, mindestens eine Komponente C) aus der Gruppe AcPyr, IsoVA, 4-EtPh und mindestens eine weitere Komponente C), sowie ein Antioxidans. Die Odoriermittel enthielten von den Komponenten A) 50 % Ethylacrylat und 36 % Methylacrylat, von den Komponenten C) der ersten Spalte 3,3 %. Als Antioxidans enthielten die Mischungen 0,7 % BHA.

Tabelle 11:

C) – 3,3%	AcPyr	IsoVA	4-EtPh	THT	TBM	iPrSH	DES
Norbornen	5	-	-	5	-	-	-
Norbornen	-	-	4	-	3	3	-
Norbornen	-	3	1	2	4	-	-
2,5-Norbornadien	4,5	-	-	-	4,5	-	1
2,5-Norbornadien	3	-	-	2	5	-	-
Propionaldehyd	-	-	5	-	3	2	-
n-Valeraldehyd	-	4	-	2	4	-	-
n-Buttersäure	-	2	1	5	-	-	2
Isovaleriansäure	3	-	2	-	5	-	-
2-Ethylphenol	2	3	-	-	2	-	3
2-tert.-Butylphenol	3	-	2	-	5	-	-
2-Methoxyphenol	5	-	-	1	-	4	-
4-Allylanisol	-	2	2	-	4	-	2
2-Methylanisol	-	4	1	-	5	-	-
Isovaleraldehyd	3	-	-	5	-	-	2
Isovaleraldehyd	-	-	5	3	2	-	-
4-Ethylphenol	5	-	-	5	-	-	-
4-Ethylphenol	2	3	-	-	3	-	2
2,3-Methylethylpyrazin	-	2	2	-	4	-	2
2,3,5-Trimethylpyrazin	5	-	-	5	-	-	-
2-Acetylpyrazin	-	2,5	2,5	2,5	-	2,5	-
2-Acetylpyrazin	-	2	1	3	3	1	-

Beispiel 12

5 Zur Überprüfung der thermischen Stabilität wurden die odorierten Flüssiggase einmal nach 24h bei 20°C (Frischansatz) und nach 14 Tagen bei 40°C Lagerung (Lagerung) wie in Beispiel 1 beschrieben geruchlich bewertet. Die den Flüssiggasen zugesetzten Mengen an Odoriermittel lag bei 25 mg/kg. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse im Vergleich von Ethylmercaptan und einer erfindungsgemäßen Mischung A bestehend aus 34 % Me-Ac, 55,5 % Et-Ac, 5 % TBM, 5 % Prop und 0,5 % BHT.

10 **Tabelle 12:**

Stoff(e)	Propan	n-Butan	Bewertung Frischansatz	Bewertung Lagerung
EtSH	30	70	10	5
EtSH	70	30	10	4
Mischung A	30	70	9,5	9,5
Mischung A	70	30	9,5	9

15 Nach der Lagerung hatte sich das odorierte Flüssiggas mit EtSH stark verändert. Der Geruch rief keine Alarmassoziation mehr hervor, da er an gekochtes Kohlgemüse erinnerte.

Patentansprüche

1. Mischungen enthaltend

- 5 A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;
- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
- 10 C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₅-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₆-C₁₄ Phenole, der C₇-C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄ Pyrazine;
- D) gegebenenfalls ein Antioxidans.

15

2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese enthalten:

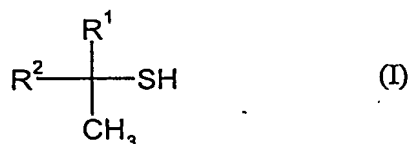
- A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester;
- 20 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₈-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₆-C₁₀ Phenole, der C₇-C₁₀-Anisole oder der C₄-C₁₀ Pyrazine;
- 25 D) mindestens ein Antioxidans.

3. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese enthalten:

30

A) Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester sowie gegebenenfalls einen weiteren Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;

5 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid oder der Mercaptane der Formel (I)



10 wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl, und

15 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet;

20 C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Norbornen, 2,5-Norbornadien, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₁-C₄-monoacylierten Pyrazine, der C₁-C₄-monoalkylierten Phenole;

D) mindestens ein Antioxidans.

4. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese enthalten:

25 A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;

B) tert.-Butylmercaptan;

C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Norbornen, Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 2-Acetylpyrazin;

5 D) mindestens ein Antioxidans.

10 5. Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein Antioxidans enthalten gewählt aus tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol oder Hydrochinonmonomethylether.

6. Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen enthalten:

15 60-97 Gew.-% der Komponenten A),
1-40 Gew.-% der Komponenten B),
1-40 Gew.-% der Komponenten C)
und 0,05-2 Gew.-% der Komponenten D).

20 7. Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen enthalten:

25 70-95 Gew.-% der Komponenten A),
2-30 Gew.-% der Komponenten B),
2-30 Gew.-% der Komponenten C)
und 0,1-1 Gew.-% der Komponenten D).

30 8. Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Komponenten B) zu den Komponenten C) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3 liegt.

9. Verwendung von Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Odorierung von Flüssiggas.

5

10. Flüssiggas enthaltend Mischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.

11. Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas, dadurch gekennzeichnet, dass dem Flüssiggas eine Mischung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zugesetzt wird.

10

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung dem Flüssiggas in einer Menge von 5 - 100 mg / kg Flüssiggas zugesetzt wird.

Schwefelarme Odoriermittel für Flüssiggas

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft Acrylsäurealkylester-Mischungen enthaltend einen geringen Anteil an schwefelhaltigen Verbindungen, deren Verwendung zur Odorierung von Flüssiggas, ein Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas und Flüssiggas enthaltend diese Mischungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.